

廢稻草回收產醣及產醇之研究

廖靖華¹ 李清華¹ 方信雄² 洪基恩¹

¹大葉大學環境工程學系

51591 彰化縣大村鄉學府路 168 號

²南投縣環境保護局

54001 南投市中興路 660 號

摘要

本研究係採用不同分解產醣方法（包括：傳統水浴法、超音波分解法、微波消化器法、高壓釜法以及超音波法+微波消化器法）來進行廢稻草產醣效果之比較，以選擇出最佳分解產醣法來獲得含醣液體，再透過生物醱酵來將含醣液體產製生質乙醇。根據本研究成果顯示，本研究所得之最佳分解產醣法為高壓釜法，在最佳產醣液產製條件為：0.25M 硝酸、20 分鐘、固液比 0.5g/5ml 下，可獲得 47,272.5 mg L⁻¹ 之醣量。另本研究將此最佳產醣液加入啤酒酵母菌株（*Pichia stipitis* BCRC 21775）來醱酵產醇，其所獲得之生質乙醇量為 375.7 mg L⁻¹。

關鍵詞：廢稻草，醣，微波，高壓釜，生質乙醇

The Production of Sugar and Alcohol from Waste Rice Straw

CHING-HUA LIAO¹, CHING-HWA LEE¹, SHING-SHYONG FANG² and CHI-EN HUNG¹

¹Department of Environmental Engineering, Da-Yeh University

168 University Rd., Dacun, Changhua 51591, Taiwan, R.O.C.

²Environmental Protection Bureau, Nantou County

660 Zhongxing Rd., Nantou 54001, Taiwan, R.O.C.

ABSTRACT

This study adopted various decomposition methods, including the traditional water bath method, ultrasonic method, microwave method, autoclave method, and the ultrasonic + microwave method to decompose waste straw to produce sugar. Thereafter, the produced sugar solution was converted to bioethanol by biological fermentation. Results showed that the optimum decomposition method for the waste straw was autoclave method, and under 47,272.5 mg L⁻¹ of sugar was produced under the optimum operating condition of 0.25M nitric acid, 20 min of decomposition, and a solid-liquid ratio of 0.5g/5ml, and 47,272.5 mg L⁻¹. This optimum sugar solution was further transformed by fermentation to produce 375.7 mg L⁻¹ of bioethanol by adding a beer yeast strain (*Pichia stipitis* BCRC 21775).

Key Words: waste straw, sugar, microwave, autoclave, bio-ethanol



一、背景

生質能源種類包括廢棄物掩埋或醱酵之沼氣、垃圾衍生燃料 (refuse derived fuel, RDF)、生質柴油、生質乙醇、生質物氯化燃料等，近年來尤以生質乙醇最具發展潛力。倘若將纖維素與半纖維素轉化成乙醇，必須經過下列步驟：1. 破壞纖維素結晶、2. 纖維素分解成醣、3. 醱酵，其中破壞纖維素結晶是一大關鍵步驟，因纖維素是一複雜的天然高分子複合體，不同於澱粉原料那樣的單純，可以直接經由酵素分解醱化後醱酵，纖維素結晶必須有適度破壞其結構，使後續的纖維素分解反應可有效進行產製乙醇[7]。目前纖維素分解成醣之分解方法有物理處理分解法與化學處理分解法以及纖維分解酵素 (cellulase) 分解法等，但其操作條件常因生質物的不同而不同，然而纖維素分解成醣的效果常常不理想或反應速率太慢，因纖維素分解醣的效果越好，後續將醣醱酵成乙醇效果也會更佳[8]。加上我國已於 2005 年第二次全國能源會議中訂定酒精 (乙醇) 汽油發展目標為 2010 年 100~300 萬公秉、2015 年 200~600 萬公秉、2020 年 300~900 萬公秉，另我國規劃於 2011 年起全面要求市售汽油必須添加 3% 的生質乙醇 (E3) [10]，目前我國北高都會區已有部分加油站可正式供應 E3 酒精 (乙醇) 汽油[2]，故需要積極開發新的纖維素分解成醣技術與製程，以突破纖維產製乙醇之瓶頸，進而降低生質乙醇之售價。目前纖維素分解產醣技術較為成熟的是使用稀酸分解纖維素，首先將纖維素破碎研磨後，再利用 0.25M 硫酸水浴加熱至 100℃、2 小時分解纖維素產製醣[4,9]，由於該技術耗時甚長且產醣效率不佳，故本研究將探討各種不同種類與不同濃度之分解液 (如：硫酸、硝酸、鹽酸、氫氧化鈉) 並搭配目前現有儀器設備來改良此技術，再利用比色法之 DNS (dinitrosalicylic acid) 試劑醣測定法來檢測其分解纖維素後之液體中具有還原性(醛基或酮基)之醣 (如五碳醣、六碳醣) 的含量[5]，以期改善為目前之纖維素分解產製醣之技術。

我國位居亞熱帶之中且四面環海，具有良好的氣候環境，及發達的農業技術，所以每年皆有豐富的農產品產出，稻米則為其中之一種，目前我國稻米年產量近 130 萬公噸，而廢稻草量將近 100 萬噸左右[1]，乾燥稻草裡含有纖維素約 30%，半纖維素約 25%，木質素約 10% [3,6]，這些纖維素皆是生質能源之良好材料。

二、研究方法與設備

本研究主要是利用不同分解產醣方法來分解廢稻草中之纖維素，使其分解成醣類，研究出廢稻草最佳纖維素分解產製醣之流程，以利後續利用酵母菌株或酵素來進行產製乙醇。

(一) 收集及研磨

本研究將向種稻者收集收割後的廢稻草。另根據文獻 [7] 指出當破碎研磨越細，則表面積越大，進而增加分解纖維素之速率，因此本研究所收集之廢稻草利用破碎研磨機 (RT-01A) 來改變纖維素分子之結構，將其微粒化而提升表面積與體積比，並將廢稻草粉末過篩至 100 mesh (0.149mm) 大小，再利用後續方法進行各種分解液分解纖維素後產醣效率差異分析，以了解使用不同分解液其產醣效益是否不同。

(二) 不同分解產醣方法

本研究係採用不同分解產醣方法(包括：傳統水浴法、超音波分解法、微波消化器法、高壓釜法以及超音波法+微波消化器法) 來進行廢稻草產醣效果之比較。傳統水浴法係採用恆溫加熱水浴槽 (Firstek)、超音波分解法係採用 400W 之超音波震盪機 (ultrasonic cleaner)、微波消化器法係採用 700W 之微波消化器 (Perkin Elmer)、高壓釜法係採用 121℃、2.5 kg/m² 之高壓釜。

將研磨過篩後之廢稻草粉末，使用各種不同種類及不同濃度之分解劑 (如：硫酸、硝酸、鹽酸、氫氧化鈉)，分別置入恆溫加熱水浴槽、超音波機、微波消化器、高壓釜中進行纖維素分解產醣實驗，比較各種不同時間及固液比中所分解醣的含量，以期找出最佳分解產醣之操作條件，以獲得高濃度之含醣液，以達後續產製生質乙醇之目的。

(三) 產醣效率評估

經上述分解方法進行分解，將含醣液利用分光光度計 (shimadeu) -比色法之 DNS (dinitrosalicylic acid) 試劑醣測定法來檢測其分解纖維素後之液體中醣含量，在鹼性條件下，DNS 會與醣類發生氧化還原的反應，在一定濃度範圍裡顏色的深淺與醣的含量成比例關係。

最後進行醣類分析，先使用抽氣幫浦過濾 (0.45μm 濾膜過濾) 去除殘渣，再調整 pH 值至中性 (用 Ca(OH)₂ 或 NH₄OH 調整)，待調整 pH 值至中性後，只取上層澄清液再以 0.2μm 濾膜過濾後，並注入高效液相層析儀 (HPLC, IOTA



2 RI detector) 進行水解液中醣類分析。

(四) 醱酵產醇測試

根據本研究實驗所訂定之最佳纖維素分解成醣成果，分別進行酵母及酵素醱酵產醇實驗比較，找出本研究最佳纖維素分解成醣成果之最佳醱酵方式，並可供生質乙醇製造商或相關業者所使用。本研究使用之醱酵產醇之啤酒酵母菌株，*Saccharomyces cerevisiae* Lalvin 2226 與 *Pichia stipitis* BCRC 21775，皆具分解醣能力之分解醣菌株，本研究使用之 *Pichia stipitis* BCRC 21775 啤酒酵母菌係針對六碳醣（葡萄糖）來作為醱酵對象，另一啤酒酵母菌 *Saccharomyces cerevisiae* Lalvin 2226 係針對五碳糖（木糖）來作為醱酵對象，醱酵後本研究將這些產醇後之液體注入高效液相層析儀（HPLC, IOTA 2 RI Detector）進行醇量分析。

三、研究成果與討論

本研究主要係探討分解不同廢稻草纖維素產醣方法之產醣效果，以期能研擬出最佳分解廢稻草產醣資源化之方法。以下將針對研究結果與一一介紹與討論。

(一) 廢稻草收集及研磨

本研究所收集之廢稻草為台中市大雅區之夏季收割後廢稻草，並將其所收集之廢稻草進行研磨，再過篩至 100 mesh ($< 0.149\text{mm}$) 以下，以利後續實驗之進行。

(二) 不同分解方法產出醣之產量比較

本研究針對所收集之廢稻草粉末來進行傳統水浴法、超音波法、高壓釜法、微波消化器法及超音波+微波消化器法之分解產醣方法比較，在分解液為硫酸，分解液濃度為 0.25M，固液比為 0.3g/5ml，分解時間為 20 分鐘下進行上述五種方法之比較，本研究發現廢稻草粉經過高壓釜法所分解之稻草纖維素，其產出之醣量可達 $29,756\text{ mg L}^{-1}$ ，另使用微波消化器法來分解稻草纖維素，其產出之醣量也可達 $28,300\text{ mg L}^{-1}$ ，而使用超音波+微波消化器法來分解稻草纖維素，其產出之醣量仍可達 $17,400\text{ mg L}^{-1}$ ，然而使用超音波法來分解稻草纖維素，其產出之醣量僅只有 101.45 mg L^{-1} ，圖 1 不同產製醣方法之產醣量比較。

由上述可知，利用高壓釜法及微波消化器法比傳統水浴法還要有效地分解稻草纖維素以增加醣之產量，而使用超音波法是比傳統水浴法還沒有效率地分解稻草纖維素產出醣。

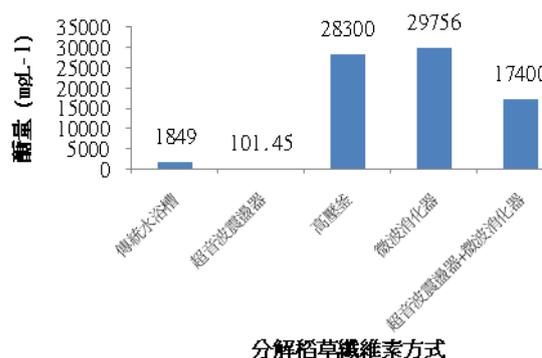


圖 1 不同產製醣方法之產醣量比較
(分解液：0.25M 硫酸，時間：20 分鐘，固液比：0.3g/5ml)

(三) 不同分解液及濃度

由圖 1 不同分解產醣方法之比較可知，當使用微波消化器法及高壓釜法此二種方法來分解稻草纖維素所產出之醣量比傳統水浴法來分解稻草纖維素所產出之醣量甚高，故往後實驗皆以微波消化器法及高壓釜法來做分解稻草纖維素產出醣量之相互比較。

本次實驗使用之分解液分別為硫酸、硝酸、鹽酸、氫氧化鈉，分解液濃度分別為 0.1M 及 0.25M，固液比為 0.3g/5ml，分解時間為 20 分鐘，來進行分解廢稻草纖維素產出之醣量比較。

1. 高壓釜法

圖 2 為本研究使用高壓釜時，不同分解液濃度之醣量比較，由該圖顯示，當分解時間為 20 分鐘，固液比為 0.3g/5ml，及各分解液濃度為 0.25M 時，透過硫酸、硝酸、鹽酸與氫氧化鈉所分解產出之醣量分別為 $28,300\text{ mg L}^{-1}$ 、 $38,170\text{ mg L}^{-1}$ 、 $35,800\text{ mg L}^{-1}$ 與 874 mg L^{-1} ；另當分解時間為 20 分鐘，固液比為 0.3g/5ml，及各分解液濃度為 0.1M 時，透過硫酸、硝酸、鹽酸與氫氧化鈉所分解產出之醣量亦分別為 $25,365\text{ mg L}^{-1}$ 、 $35,169\text{ mg L}^{-1}$ 、 $29,480\text{ mg L}^{-1}$ 與 661 mg L^{-1} 。

由上述可知，提高分解液濃度有助於分解產出較多醣量，另當分解液 0.25M 硝酸時，其可產出最多之醣量 $38,170\text{ mg L}^{-1}$ 。



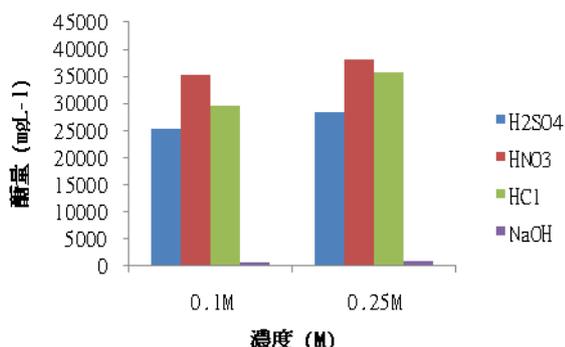


圖 2 不同分解液濃度下於高壓釜中之產醣量比較
(時間：20 分鐘、固液比：0.3g/5ml)

2. 微波消化法

圖 3 為本研究使用微波消化器時，不同分解液濃度之醣量比較，由該圖顯示，當分解時間為 20 分鐘，固液比為 0.3g/5ml，及各分解液濃度為 0.25M 時，透過硫酸、硝酸、鹽酸與氫氧化鈉所分解產出之醣量分別為 29,756 mg L⁻¹、36,110 mg L⁻¹、37,800 mg L⁻¹ 與 827 mg L⁻¹；另當分解時間為 20 分鐘，固液比為 0.3g/5ml，及各分解液濃度為 0.1M 時，透過硫酸、硝酸、鹽酸與氫氧化鈉所分解產出之醣量亦分別為 26,860 mg L⁻¹、34,060 mg L⁻¹、36,580 mg L⁻¹ 與 666 mg L⁻¹。

由上述可知，提高分解液濃度亦有助於分解產出較多醣量，另當分解液 0.25M 鹽酸時，其可產出最多之醣量 37,600 mg L⁻¹。

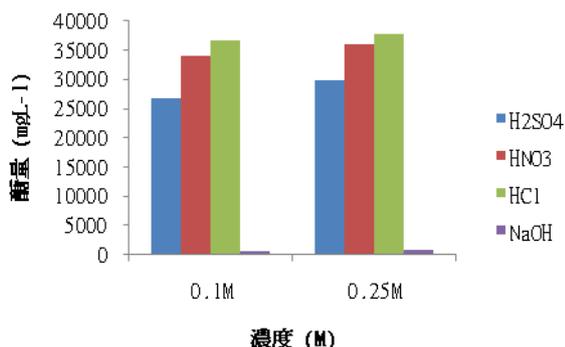


圖 3 不同分解液濃度下於微波消化器中之產醣量比較
(時間：20 分鐘、固液比：0.3g/5ml)

(四) 不同固液比與時間

藉由圖 2 與圖 3 可知，使用操作條件為 0.25M 硝酸、分解時間 20 分鐘、固液比 0.3g/5ml 之高壓釜來分解稻草纖維素，其可產出最多之醣量 38,170 mg L⁻¹，又微波消化器法於使用過程中步驟繁複及操作時間上較高壓釜還久，因此本

研究將以高壓釜法來進行後續相關研究，並將 0.25M 硝酸視為最佳分解液及濃度。

圖 4 為本研究使用 0.25M 硝酸分解液時，不同分解時間及固液比下之產醣量比較，由此圖得知，當分解時間為 20 分鐘，固液比為 0.1g/5ml、0.3g/5ml 及 0.5g/5ml 時，使用高壓釜法分解稻草纖維素所產出之醣量依序為 9,678.8 mg L⁻¹、32,010 mg L⁻¹ 以及 47,272.5 mg L⁻¹；再當分解時間為 40 分鐘，固液比為 0.1g/5ml、0.3g/5ml 及 0.5g/5ml 時，使用高壓釜法分解稻草纖維素所產出之醣量依序為 10,991.3 mg L⁻¹、35,347.5 mg L⁻¹ 以及 45,828.8 mg L⁻¹；又當分解時間為 60 分鐘，固液比為 0.1g/5ml、0.3g/5ml 及 0.5g/5ml 時，使用高壓釜法分解稻草纖維素所產出之醣量依序為 8,422.5 mg L⁻¹、26,160 mg L⁻¹ 以及 31,241.3 mg L⁻¹。

圖 4 之實驗結果中顯示，隨著分解時間的增加，廢稻草纖維素的水解效果不會相對於提升醣量，以及當固液比越高時，所分解廢稻草產醣量而越高，故由該圖可知提高分解時間無助於提升醣量，只能藉由提高固液比來提升醣量。

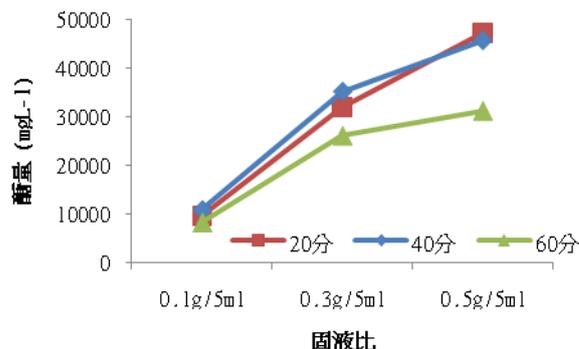


圖 4 於 0.25M 硝酸分解液下不同時間及固液比之產醣量比

(五) 最佳醣產製條件

本研究主要是利用各種分解廢稻草中纖維素產醣之方法(傳統水浴法、超音波法、高壓釜法、微波消化器法及超音波+微波消化器法)來進行各種相關比較後，確立最佳分解廢稻草中纖維素產醣之方法。

經過各種不同分解產醣法之產醣量效果相互比較後，本研究確定最佳分解廢稻草中纖維素產醣法為高壓釜法，其最佳操作條件為分解液：0.25M 硝酸、分解時間：20 分鐘、固液比：0.5g/5ml，其醣量為 47,272.5 mg L⁻¹。

(六) 產醣種類及其效果評估

透過各種分解產醣方法之比較後，驗證了高壓釜法是可以快速及有效的將廢稻草中之纖維素分解為醣，但醣類為產



製生質乙醇時之原料，藉由高壓釜法所分解產出之醣類，其仍不知含醣液體中之各種醣量（如：半乳糖、阿拉伯糖、葡萄糖、甘露糖以及木糖），因受限於本研究只能取得葡萄糖及木糖標準液體，故本研究僅分析了含醣液體中之葡萄糖量及木糖量。

圖 5 為本研究使用最佳產醣液中之葡萄糖及木糖量比較，此圖顯示，經高效液相層析儀（HPLC）分析，當分解液為 0.25M 硝酸，分解時間為 20 分鐘，固液比為 0.5g/5ml 時，使用高壓釜法分解稻草纖維素所產出之葡萄糖量（六碳醣）1214.9 mg L⁻¹，另木糖量（五碳醣）431.3 mg L⁻¹。

由上述可得知，使用最佳產醣液來分解稻草纖維素產醣，因受限於本研究只能取得葡萄糖及木糖標準液體，故將含醣液體藉由高效液相層析儀（HPLC）分析後，其含醣液體中葡萄糖量（六碳醣）較木糖量（五碳醣）多。

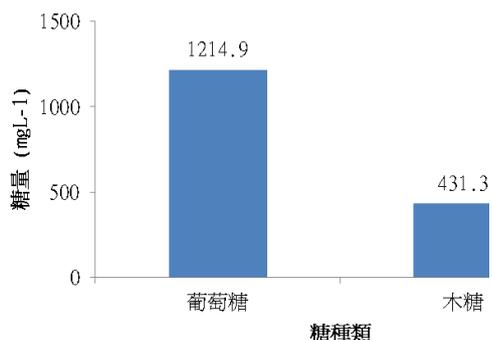


圖 5 最佳產醣液下不同糖種類及其醣量之比較（固液比：0.5g/5ml，時間：20 分鐘，高壓釜）

（七）生質乙醇之產製測試

圖 6 為本研究使用最佳產醣液下經不同啤酒酵母菌醱酵後之生質乙醇量，由此圖可知，當分解液濃度為 0.25M，分解時間為 20 分鐘，固液比為 0.5g/5ml，啤酒酵母菌為 *Pichia stipitis* BCRC 21775 菌株、*Saccharomyces cerevisiae* Lalvin 2226 菌株及混和 *Pichia stipitis* BCRC 21775 菌株與 *Saccharomyces cerevisiae* Lalvin 2226 菌株，透過高壓釜法分解稻草纖維素產出之醣類，經生物醱酵後之生質乙醇量依序為 188.2 mg L⁻¹、148.1 mg L⁻¹ 與 375.7 mg L⁻¹。

綜合上述，當最佳產醣液透過生物醱酵（啤酒酵母菌株為 *Pichia stipitis* BCRC 21775 菌株），所獲得其最高生質乙醇量為 375.7 mg L⁻¹，故確定透過高壓釜法可以分解稻草纖維素產出醣，進而透過生物醱酵來產製生質乙醇。

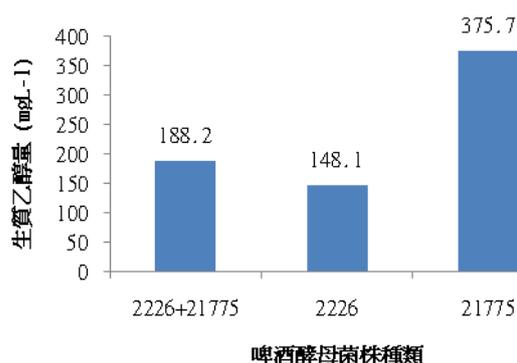


圖 6 最佳產醣液下經不同啤酒酵母菌醱酵後之生質乙醇量

（八）生質乙醇之建議產製條件

本研究建議生質乙醇之產製條件為分解液：0.25M 硝酸、分解時間：20 分鐘、固液比：0.5g/5ml、啤酒酵母菌株：*Pichia stipitis* BCRC 21775 菌株，經過醱酵後可獲得生質乙醇量 375.7 mg L⁻¹。

四、結論與建議

1. 在相同操作條件（0.25M 硫酸、分解時間：20 分鐘、固液比：0.3g/5ml）下，微波消化器法及高壓釜法較其他分解方法，可產出較多之醣量，其產醣量分別為 29,756 mg L⁻¹ 及 28,300 mg L⁻¹。
2. 由於高壓釜法之產醣量較微波消化器法略高，且其使用操作步驟與時間較為簡便，因此本研究建議採用高壓釜法作為最佳分解產醣法。
3. 高壓釜法在分解時間為 20 分鐘下，其產醣量與分解時間為 40 分鐘或 60 分鐘時無顯著差異，顯示當時間增加其產醣量並不明顯提高。
4. 高壓釜法在固液比為 0.5g/5ml，其產醣量高於固液比為 0.1g/5ml 及 0.3g/5ml 之產醣量，顯示當固液比越高其產醣量越高。
5. 本研究最佳分解產醣法為高壓釜法，其操作條件為分解液為 0.25M 硝酸，分解時間為 20 分鐘，固液比為 0.5g/5ml，所產出最大醣量為 47,272.5 mg L⁻¹。
6. 最佳產醣液利用高效液相層析儀（HPLC）來分析其葡萄糖量（六碳醣）及木糖量（五碳醣），可知最佳產醣液中之葡萄糖量（1,214.9 mg L⁻¹）及木糖量（431.3 mg L⁻¹）。
7. 高壓釜法所產製之最佳產醣液，經利用啤酒酵母菌株



(*Pichia stipitis* BCRC 21775 菌株) 予以進行生物醱酵，其醱酵產出之生質乙醇量為 375.7 mg L^{-1} 。

8. 綜合上述研究成果，本研究建議先將廢稻草以高壓釜法來產製醱液，再利用啤酒酵母菌株予以醱酵產製生質乙醇，以達成廢稻草轉化成綠色生質能源之目的。

參考文獻

1. 尤智立 (民 92)，嗜高溫纖維分解俊纖維分解酵素的探討，國立中山大學生物科學研究所碩士論文。
2. 北高都會區供應 E3 酒精汽油加油站名 (民 101)，經濟部能源局，http://www.moeaboe.gov.tw/Promote/regeneration/PrRegMain.aspx?PageId=pr_reg_list01
3. 吳創之、馬隆龍 (民 92)，生物質能現代化利用技術，化學工業出版社，北京。
4. 李淑君 (民 98)，植物纖維水解技術，化學工業出版社，北京。
5. 豆丁網 (民 101)，還原醱與總醱的測定，<http://www.docin.com/p-115999763.html>
6. 倪禮豐 (民 92)，水稻廢棄資材之利用，花蓮區農業專訊。
7. 張瑞豐、龍仁光、張振維、高文秀 (民 96)，生質能之發展與探討，第 110 期。
8. 郭建鑠 (民 97)，應用微波水解技術提升纖維廢棄物能源化效率之研究，弘光科技大學環境工程研究所碩士論文。
9. 陳錠玄 (民 96)，竹纖維分解菌株之篩選及其分解酵素之探討，大葉大學環境工程學系碩士論文。
10. 蕭代基、林益豪 (民 98)，台灣推動生質燃料發展政策之評估，碳經濟，第 12 期。

收件：101.01.13 修正：101.06.14 接受：101.07.04

